

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-226571  
(P2003-226571A)

(43) 公開日 平成15年 8 月12日 (2003.8.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C 0 4 B 35/44		C 0 4 B 35/44	4 G 0 3 1
C 0 1 F 7/16		C 0 1 F 7/16	4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-30742(P2002-30742)

(22) 出願日 平成14年 2 月 7 日 (2002. 2. 7)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 岡島 芳彦

東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化  
学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 宮井 明

東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化  
学工業株式会社中央研究所内

F タ-ム (参考) 4G031 AA01 AA04 AA11 AA21 AA29  
AA30 BA03 BA27 GA01 GA09  
GA11  
4G076 AA18 AB02 AC03 BA38

(54) 【発明の名称】 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度に超酸素イオンラジカル ( $\text{O}_2^-$ ) を含み、 $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$  化合物を安価に提供する。

【解決手段】 実質的に  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  組成で非晶質のカルシウムアルミネートを用いて、或いは、実質的に  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  組成に配合され、しかも Fe、Si、Ti、K のいずれか 1 種以上が含有された原料を用いて、前記原料を酸素分圧  $4 \times 10^4 \text{ Pa}$  以上の雰囲気下  $1100^\circ\text{C}$  以上熔融温度以下に加熱することで、当該カルシウムアルミネート中に  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  を形成し、しかも前記  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  が酸素ラジカルを  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上含有させることを特徴とするカルシウムアルミネートの製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)をモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有し、しかも非晶質のカルシウムアルミネートを原料に用い、前記原料を酸素分圧 $4 \times 10^4$ Pa以上の雰囲気下1100℃以上溶融温度以下に加熱することで、当該カルシウムアルミネート中に $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ という)を形成し、しかも前記 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ が酸素ラジカルを $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上含有させることを特徴とするカルシウムアルミネートの製造方法。

【請求項2】CaとAlをモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有し、しかもFe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上が含有された原料を、酸素分圧 $4 \times 10^4$ Pa以上の雰囲気下1100℃以上溶融温度以下の温度に加熱することで、酸素ラジカルを $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上の $\text{C}_{12}\text{A}_7$ を含有するカルシウムアルミネートを形成させることを特徴とするカルシウムアルミネートの製造方法。

【請求項3】前記原料が、Feを $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算で0.1~2質量%、Siを $\text{SiO}_2$ 換算で0.1~4質量%、Tiを $\text{TiO}_2$ 換算で0.1~10質量%、Kを $\text{K}_2\text{O}$ 換算で0.1~1質量%を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載のカルシウムアルミネートの製造方法。

【請求項4】請求項1、請求項2又は請求項3記載のカルシウムアルミネートの製造方法によって得たカルシウムアルミネートを粉砕してなる粉末であって、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値を有することを特徴とするカルシウムアルミネート粉末。

【請求項5】カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)をモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有し、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値を有するカルシウムアルミネート粉末を、成形し、酸素分圧 $4 \times 10^4$ Pa以上の雰囲気下1100℃以上溶融温度以下に加熱してなることを特徴とするカルシウムアルミネート焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化触媒、イオン伝導体等の用途展開が期待されている、活性酸素種である $\text{O}_2^-$ や $\text{O}^-$ の酸素ラジカルを高濃度に含むカルシウムアルミネートの製造方法に関する。また、本発明は、前記製造方法で得られ粉末と、前記粉末から得られる緻密で気体通過性のない焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $\text{O}_2^-$ や $\text{O}^-$ の酸素ラジカルは、活性酸素の1種であり、有機物や無機物の酸化過程で重要な役割を果たすことが知られている。酸化物化合物の固体表面上に吸着した $\text{O}_2^-$ については、広範な研究が行われている(J. H. Lunsford, Catal. Rev. 8, 135, 1973, M. Che and A. J. T

ench, Adv. Catal, 32, 1, 1983)。これらの研究のほとんどは、 $\gamma$ 線などの高エネルギーの放射線を酸化物化合物表面に照射することで $\text{O}_2^-$ を作成している。

【0003】 $\text{O}_2^-$ を構成アニオンとする結晶は $\text{RO}_2$ (R=アルカリ金属)が知られているが、これらの化合物はいずれも300℃以下の低温で容易に分解してしまうため、酸化触媒、イオン伝導体などの用途には使用できない。

10 【0004】1970年にH. B. Bartlらは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ という)結晶においては、2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち、2個はネットワークに含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張している(H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547)。

20 【0005】細野らは、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料として空气中で1200℃の温度で固相反応により合成した $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 結晶中に $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 程度の $\text{O}_2^-$ が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部が $\text{O}_2^-$ の形でケージ内に存在するというモデルを提案している(H. Hoso and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1997)。

【0006】この $\text{C}_{12}\text{A}_7$ は、融点1415℃の安定な酸化物であり、包接される $\text{O}_2^-$ の量が $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上で比表面積が大きい粉末状の形態にできれば酸化触媒、抗菌剤などとしての用途が開けるものと期待されている。

30 【0007】細野らは、更に、前記 $\text{O}_2^-$ を包接する $\text{C}_{12}\text{A}_7$ について検討を行い、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又は $\text{CaO}$ と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを原料に用い、酸素分圧 $10^4$ Pa以上、水蒸気分圧 $10^2$ Pa以下の乾燥酸化雰囲気下、1200℃以上1415℃未満に焼成し、固相反応させることで、活性酸素種である $\text{O}_2^-$ 及び $\text{O}^-$ を $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上の高濃度で包接する $\text{C}_{12}\text{A}_7$ を得ている(特開2002-3218公報参照)。

## 【0008】

40 【発明が解決しようとする課題】しかし、細野らの見いだした高濃度に活性酸素種を含有する $\text{C}_{12}\text{A}_7$ を産業上利用する場合、更に解決すべき課題がある。

【0009】即ち、高濃度の酸素ラジカルを含有する $\text{C}_{12}\text{A}_7$ を酸化触媒、抗菌剤用途に適用する場合、当該用途に応じた機能を充分発揮させる為には、それぞれの用途にあった様々な形状(粉末状、粒状、塊状、板状、環状、管状等)とする必要がある。

【0010】つまり、高酸素ラジカル濃度の $\text{C}_{12}\text{A}_7$ を含有するカルシウムアルミネートを、例えば、燃料電池用隔壁等に用いる場合、ガス通過性が低くしかも酸素ラ

ジカルを輸送し得るように、緻密な成形体として得ようとするときには、前記焼結過程での大きな寸法収縮のために所望寸法のカルシウムアルミネート焼結体が得難いという問題がある。

【0011】 $C_{12}A_7$ の如く無機物質を所望の形状とするためには、当該無機物質の粉末を用いプレス成形、押出し成形、射出成形等の方法で形状を与え、その後焼成・焼結することで当該用途において要求される程度にまで強度等の特性を付与することが一般的である。このため、高濃度の酸素ラジカルを含有する $C_{12}A_7$ を粉末状、10 態で得ることは産業上非常に重要である。尚、粉末の程度については一般に $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有すれば良い。

【0012】しかし、粉末状態の高酸素ラジカル濃度の $C_{12}A_7$ を得る方法として、予め $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する粉末を原料とする方法も考えられるが、この場合には $C_{12}A_7$ が生成、結晶化する過程において焼結してしまい、結果的に比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の荒い粒子或いは塊となってしまふ。

【0013】更に、他の課題として、細野らは原料に高純度のカルシウム源、アルミニウム源を用いており、得られる高酸素ラジカル濃度の $C_{12}A_7$ が高価とならざるを得ず、産業レベルでの普及の上で大きな障害となる。

【0014】本発明者は、前記課題を解決するべく実験的検討を重ねた結果、原料に基本的に $C_{12}A_7$ 組成で非晶質のカルシウムアルミネートを用いることで、或いは Fe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上の存在下で所定の条件を選択するときに、安価な原料を用いて前記高酸素ラジカル濃度の $C_{12}A_7$ を含有するカルシウムアルミネートを得ることができ、例えば、有機物質を含有する自動車の排ガス用の酸化触媒等の用途に好適であるという知見を得て、本発明に至ったものである。又、前記 $C_{12}A_7$ を含有するカルシウムアルミネートの粉末を用いるとき、高密度で気体通過性を有しない成形体が安定して得られるという知見を得て、本発明に至ったものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)をモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有し、しかも非晶質のカルシウムアルミネートを原料に用い、前記原料を酸素分圧 $4 \times 10^4\text{ Pa}$ 以上の雰囲気下 $1100^\circ\text{C}$ 以上溶融温度以下に加熱することで、当該カルシウムアルミネート中に $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$  (以下、 $C_{12}A_7$ という)を形成し、しかも前記 $C_{12}A_7$ が酸素ラジカルを $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上含有させることを特徴とするカルシウムアルミネートの製造方法である。

【0016】また、本発明は、CaとAlをモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有し、しかもFe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上が含有された原 50

料を、酸素分圧 $4 \times 10^4\text{ Pa}$ 以上の雰囲気下 $1100^\circ\text{C}$ 以上溶融温度以下に加熱することで、酸素ラジカルを $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上の $C_{12}A_7$ を含有するカルシウムアルミネートを形成させることを特徴とするカルシウムアルミネートの製造方法である。

【0017】また、本発明の好ましい実施態様として、前記原料が、Feを $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算で0.1~2質量%、Siを $\text{SiO}_2$ 換算で0.1~4質量%、Tiを $\text{TiO}_2$ 換算で0.1~10質量%、Kを $\text{K}_2\text{O}$ 換算で0.1~1質量%を含有することを特徴とする前記のカルシウムアルミネートの製造方法である。

【0018】加えて、本発明は、前記のカルシウムアルミネートの製造方法によって得たカルシウムアルミネートを粉砕してなる粉末であって、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値を有することを特徴とするカルシウムアルミネート粉末であり、更に、カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)をモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有し、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値を有するカルシウムアルミネート粉末を、成形し、酸素分圧 $4 \times 10^4\text{ Pa}$ 以上の雰囲気下 $1100^\circ\text{C}$ 以上溶融温度以下に加熱してなることを特徴とするカルシウムアルミネート焼結体である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の第1は、カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)をモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有する非晶質のカルシウムアルミネートを原料に用い、前記原料を酸素分圧 $4 \times 10^4\text{ Pa}$ 以上の雰囲気下 $1100^\circ\text{C}$ 以上溶融温度以下に加熱することで、当該カルシウムアルミネート中に $C_{12}A_7$ を形成し、しかも前記 $C_{12}A_7$ が酸素ラジカルを $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上含有させることを特徴とするカルシウムアルミネートの製造方法である。

【0020】本発明におけるカルシウムアルミネートは、主たる成分がCa、Al、酸素(O)で構成され、3者の成分合計量が83質量%以上のものを示す。

【0021】本発明の原料のカルシウムアルミネートは、CaとAlをモル比で11.8:7.2~12.2:6.8含有し、非晶質であり、好ましくは、更にFe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上を含有する。ここで、CaとAlのモル比が前記範囲外の場合、得られるカルシウムアルミネートにおいて $C_{12}A_7$ が主たる鉱物相とならない。また、本発明では、Fe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上を含有することが好ましく、これは本発明者が実験的に見いだしたことである。原料中にFe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上が存在することにより、存在しない場合、即ち従来技術による場合に比べて、より低温域で高酸素ラジカル濃度の $C_{12}A_7$ が形成することができる。

【0022】前記原料のカルシウムアルミネートは、アルミナセメント成分として知られているもので、石灰

石、消石灰、生石灰、アルミナ、水酸化アルミナ、ボーキサイト、アルミ残灰等を原料にキルン中での焼成、電気炉中での熔融等の手段で製造されることで得られる。

【0023】本発明に於いて、カルシウムアルミネート中に高酸素ラジカル濃度の $C_{12}A_7$ を生成せしめる条件として、酸素分圧 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上の雰囲気下 $1100^\circ\text{C}$ 以上の非熔融温度範囲を選択する。

【0024】この条件は、主として原料カルシウムアルミネートが非晶質であることに関係している。更に、Fe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上が存在することにも関係している。また酸素分圧が $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ 未満では得られるカルシウムアルミネート中に $C_{12}A_7$ が形成されても、当該 $C_{12}A_7$ 中に酸素ラジカルが $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度にまで含まれていない。

【0025】加熱する温度については、温度が高すぎて熔融状態となると、その冷却状況に応じて得られるカルシウムアルミネートが非晶質であったり、高酸素ラジカル濃度の $C_{12}A_7$ を含ませることができない。また、 $1100^\circ\text{C}$ 未満では、 $C_{12}A_7$ の結晶化の速度が遅いこと、更に $C_{12}A_7$ が形成されていても、その中に酸素ラジカルを包接し難いことから、本発明では前記温度範囲が選択される。好ましい温度範囲は、 $1150 \sim 1350^\circ\text{C}$ であり、更に、前記範囲において $1150^\circ\text{C}$ 以上 $1300^\circ\text{C}$ 未満の範囲を選択するとき従来技術の温度範囲より低温度で実施できることから、本発明の効果を際立って高く得ることができ、一層好ましい。

【0026】原料カルシウムアルミネート中のFe、Si、Ti、Kの量については、本発明者の実験的検討結果に基づけば、Feについて $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算で0.1～2質量%、Siについて $\text{SiO}_2$ 換算で0.1～4質量%、Tiについて $\text{TiO}_2$ 換算で0.1～10質量%、Kについて $\text{K}_2\text{O}$ 換算で0.1～1質量%である。いずれも下限値の0.1質量%以上の存在で、カルシウムアルミネート中に高酸素ラジカル濃度の $C_{12}A_7$ を生成せしめる温度条件を低下させることができる。上限値については、格別の技術的価値を見いだしていないが、それぞれの上限値を超えるような非晶質のカルシウムアルミネートは産業上入手し難い。

【0027】本発明の第2は、CaとAlをモル比で11.8:7.2～12.2:6.8含有し、しかもFe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上が含有された原料を、酸素分圧 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上の雰囲気下 $1100^\circ\text{C}$ 以上 $1300^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱することで、酸素ラジカル濃度が $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の $C_{12}A_7$ を含有するカルシウムアルミネートを形成させることを特徴とするカルシウムアルミネートの製造方法である。

【0028】本発明は、本発明者が前記第1の発明を基に、その改良方法として見いだしたもので、本法によれば非晶質のカルシウムアルミネートに限定されることがなく、従来よりも低温度条件下で、酸素ラジカル濃度が $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の $C_{12}A_7$ を含有するカルシウムアルミネートを形成させることができる。

【0029】即ち、本発明で用いられる原料としては、高純度の試薬に限られる必要がなく、非品質のカルシウムアルミネートの原料となる石灰石、消石灰、生石灰、アルミナ、水酸化アルミナ、ボーキサイト、アルミ残灰等を用いることができる。本発明では、特定条件下で加熱することで固相反応により、酸素ラジカル濃度が $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の $C_{12}A_7$ を含有するカルシウムアルミネートを形成させるので、当該固相反応を速やかに達成する目的で原料を微粉末とし充分混合されていることが望ましく、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する原料粉末とすることが好ましい。

【0030】本発明においては、前述の原料を用い、第1の発明における非晶質のカルシウムアルミネートと同様な組成、即ち、CaとAlをモル比で11.8:7.2～12.2:6.8とし、更にFe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上を含ませた組成の原料粉末を調整し、これを用いて特定条件で処理することにより、酸素ラジカル濃度が $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の $C_{12}A_7$ を含有するカルシウムアルミネートを形成させる。

【0031】本発明で用いるFe、Si、Ti、Kの源については、酸素分圧 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上の雰囲気下でそれぞれの酸化物を形成できるものであればよい。また、原料粉末への添加量に関しては、第1の発明において記載したのと同じ理由から、Feについて $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算で0.1～2質量%、Siについて $\text{SiO}_2$ 換算で0.1～4質量%、Tiについて $\text{TiO}_2$ 換算で0.1～10質量%、Kについて $\text{K}_2\text{O}$ 換算で0.1～1質量%である。また、本発明で特定する酸素分圧の下限値、温度領域の下限値、上限値の選択理由は、第1の発明と同じ理由による。

【0032】本発明は、前記のカルシウムアルミネートを粉砕して得られるカルシウムアルミネート粉末であって、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値を有することが特徴である。前記製造方法で得られた化合物は、通常、粗い粒が凝集した塊状で得られる。前記塊状の化合物を、従来公知の方法で粉砕し、カルシウムアルミネート粉末を得ることができるが、本方法ではそのうち $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値を有するものを選択する。前記特性を有する粉末を用いるときに、相対密度が90%以上にまで緻密となり、その結果気体通過性が著しく小さく、実質的に気体通過性のない焼結体を得ることができるし、更に、前記焼結体を得る際の焼結に伴う寸法変化を小さく出来るので、生産面で好都合である。尚、前記粉砕に於いては、カルシウムアルミネートが水硬性を有することから、また、アルミネートカルシウムが活性な酸素ラジカルを含有することから、水分や還元性の高い物質の存在しない状態で粉砕することが好ましい。

【0033】また、本発明は、カルシウム(Ca)とア

ルミニウム (Al) をモル比で 11.8 : 7.2 ~ 12.2 : 6.8 含有し、 $2\text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積値を有するカルシウムアルミネート粉末を、成形し、酸素分圧  $4 \times 10^4\text{ Pa}$  以上の雰囲気下  $1100^\circ\text{C}$  以上溶解温度以下に加熱してなることを特徴とするカルシウムアルミネート焼結体である。前記条件で作成される焼結体は、相対密度が 90% 以上にまで緻密となり、その結果気体通過性が著しく小さく、実質的に気体通過性のない性質を有するので、例えば、燃料電池用隔壁に用いる場合等、ガス通過性が低くしかも酸素ラジカルを輸送する

【0034】

【実施例】〔実施例 1〕カルシウム (Ca) とアルミニウム (Al) をモル比で 12 : 7 に含有し、Fe、Si、Ti、K を含有した非品質のカルシウムアルミネート原料を、酸素分圧  $5 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1100^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した。得られた化合物は、ジルコニアを粉砕媒体として乾式でボールミルにより粉砕することで、比表面積  $3.3\text{ m}^2/\text{g}$  の粉末を得た。前記粉末について、 $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$  であることを X 線回折により確認した。また、前記粉末には  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 0.5 質量%、 $\text{SiO}_2$  が 1.3 質量%、 $\text{TiO}_2$  が 2.0 質量%、 $\text{K}_2\text{O}$  が 0.2 質量% 含有していることを XRF 測定により確認した。また、前記粉末の室温および  $77\text{ K}$  での ESR スペクトルを測定した。それぞれの吸収バンドの強度から  $\text{O}_2^-$  イオンラジカルおよび  $\text{O}^-$  イオンラジカルの濃度はそれぞれ  $5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  と定量された。

【0035】〔実施例 2〕実施例 1 で用いた非品質のカルシウムアルミネート原料を、酸素分圧  $5 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した。得られた化合物は、ジルコニアを粉砕媒体として乾式で振動ミルにより粉砕することで、比表面積  $2.6\text{ m}^2/\text{g}$  の粉末を得た。前記粉末について  $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$  であることを X 線回折により確認した。また  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 0.5 質量%、 $\text{SiO}_2$  が 1.3 質量%、 $\text{TiO}_2$  が 2.0 質量%、 $\text{K}_2\text{O}$  が 0.2 質量% 含有していることを XRF 測定により確認した。また、室温および  $77\text{ K}$  での ESR スペクトルを測定した。それぞれの吸収バンドの強度から  $\text{O}_2^-$  イオンラジカルおよび  $\text{O}^-$  イオンラジカルの濃度はそれぞれ  $7 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  と定量された。

【0036】〔比較例 1〕実施例 1 において、酸素分圧  $4 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1000^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成することで、比較の例とした。得られた粉末について  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 0.5 質量%、 $\text{SiO}_2$  が 1.3 質量%、 $\text{TiO}_2$  が 2.0 質量%、 $\text{K}_2\text{O}$  が 0.2 質量% 含有していることを XRF 測定により確認したが、X 線回折測定によつては  $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$  であることが確認できなかった。また、得られた粉末について ESR およびラマン散乱スペクトルで調べたところ、 $\text{O}^-$  イオンラジカルは

検出されず、 $\text{O}_2^-$  が  $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  であった。

【0037】〔比較例 2〕実施例 1 において、酸素分圧  $4 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1350^\circ\text{C}$  2 時間焼成の条件とすることで比較例とした。  $1300^\circ\text{C}$  以上で原料の一部が熔融していることが確認されたが  $1350^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した。得られた粉末について  $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$  であることを X 線回折により確認した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 0.5 質量%、 $\text{SiO}_2$  が 1.3 質量%、 $\text{TiO}_2$  が 2.0 質量%、 $\text{K}_2\text{O}$  が 0.2 質量% 含有していることを XRF 測定により確認した。また、得られた粉末について ESR およびラマン散乱スペクトルで調べたところ、 $\text{O}^-$  イオンラジカルは検出されず、 $\text{O}_2^-$  が  $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  であった。

【0038】〔実施例 3〕炭酸カルシウムと  $\alpha$ -アルミナをモル比で 12 : 7 の当量混合し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 1.0 質量%、 $\text{SiO}_2$  が 1.9 質量%、 $\text{TiO}_2$  が 3.5 質量%、 $\text{K}_2\text{O}$  が 0.5 質量% 含有している原料を、酸素分圧  $5 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した。得られた化合物を、アルミナを粉砕媒体として乾式でボールミルにより粉砕することで、比表面積  $2.6\text{ m}^2/\text{g}$  の粉末を得た。前記粉末について  $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$  であることを X 線回折により確認した。また、前記粉末の室温および  $77\text{ K}$  での ESR スペクトルを測定した。それぞれの吸収バンドの強度から  $\text{O}_2^-$  イオンラジカルおよび  $\text{O}^-$  イオンラジカルの濃度はそれぞれ  $5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  と定量された。

【0039】〔比較例 3〕炭酸カルシウムと  $\alpha$ -アルミナをモル比で 12 : 7 の当量混合し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 3.0 質量%、 $\text{SiO}_2$  が 5.0 質量%、 $\text{TiO}_2$  が 10.5 質量%、 $\text{K}_2\text{O}$  が 2.0 質量% 含有している原料を、酸素分圧  $5 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した。得られた化合物を、アルミナを粉砕媒体として乾式でボールミルにより粉砕することで、比表面積  $1.5\text{ m}^2/\text{g}$  の粉末を得た。得られた粉末を X 線回折により測定したが、 $12\text{ CaO} \cdot 7\text{ Al}_2\text{O}_3$  であることが確認できなかった。また、得られた粉末について ESR およびラマン散乱スペクトルで調べたところ、 $\text{O}^-$  イオンラジカルは検出されず、 $\text{O}_2^-$  が  $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  であった。

【0040】〔実施例 4〕実施例 1 で得た粉末を成形圧力  $5\text{ MPa}$  で金型成形し、相対密度 55% の成形体とし、これを酸素分圧  $5 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成して、大きさ  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  の焼結体を得た。前記焼結体の相対密度は 97% であり、気体通過性を有していなかった。

【0041】〔比較例 4〕実施例 3 で用いた原料を成形圧力  $5\text{ MPa}$  で金型成形し、相対密度 52% の成形体とし、これを酸素分圧  $5 \times 10^4\text{ Pa}$  の雰囲気下  $1250^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成して、大きさ  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  の焼結体を得ようと試みたところ、相対密度が 80%

で、気体通過性を有する焼結体しか得られなかった。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、実質的に $C_{12}A_7$ 組成で非晶質のカルシウムアルミネートを用いて、或いは、実質的に $C_{12}A_7$ 組成に配合され、しかもFe、Si、Ti、Kのいずれか1種以上が含有された原料を用いて、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度のSORを包接する $C_{12}A_7$ 化合物を低温度条件下で作成することができる特徴 \*

\*があるので、セメント原料を用いて容易に、酸化触媒、抗菌剤等の用途に好適な微粉末状の $C_{12}A_7$ 化合物を安価に得ることができ、産業上非常に有用である。

【0043】更に、本発明で得られるカルシウムアルミネート粉末は焼結性に富み、緻密で気体透過性が実質的にない焼結体を容易に与えることができ、産業上非常に有用である。